

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-105221
(P2002-105221A)

(43)公開日 平成14年4月10日(2002.4.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18	C E Z 4 F 0 7 1
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	J 4 F 1 0 0
			Q 4 J 0 0 2
27/00	1 0 3	27/00	1 0 3
27/34		27/34	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-304455(P2000-304455)

(22)出願日 平成12年10月4日(2000.10.4)

(71)出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 谷口 浩一郎

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂
株式会社長浜工場内

最終頁に続く

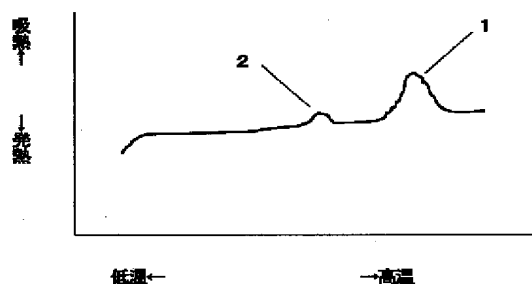
(54)【発明の名称】 耐熱性フィルム及びこれを基材とするプリント配線基板並びにこれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】 エレクトロニクス用部材等として好適な、特に端裂強度が向上された耐熱性フィルム及びこれを基材とするプリント配線基板並びにこれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 結晶融解ピーク温度が260℃以上であるポリアリーレートン樹脂(A)70～30重量%と非晶性ポリエーテルイミド樹脂(B)30～70重量%とからなる樹脂組成物100重量部に対して無機充填材を5～50重量部の範囲で混合し、結晶化処理したフィルムであって、該フィルムを示差走査熱量測定により加熱速度10℃/分で昇温した時に吸熱ピークが少なくとも2つ現れ、これらの吸熱ピークのうち、ポリアリーレートン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピークよりも低温側に現れる吸熱ピーク温度が260℃未満であることを特徴とする耐熱性フィルム。

図1

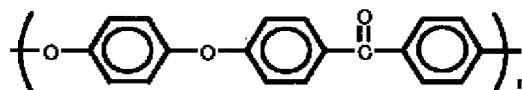


【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶融解ピーク温度が260℃以上であるポリアリールケトン樹脂(A)70～30重量%と非晶性ポリエーテルイミド樹脂(B)30～70重量%とからなる樹脂組成物100重量部に対して無機充填材を5～50重量部の範囲で混合し、結晶化処理したフィルムであって、該フィルムを示差走査熱量測定により加熱速度10℃/分で昇温した時に吸熱ピークが少なくとも2つ現れ、これらの吸熱ピークのうち、ポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピークよりも低温側に現れる吸熱ピーク温度が260℃未満であることを特徴とする耐熱性フィルム。

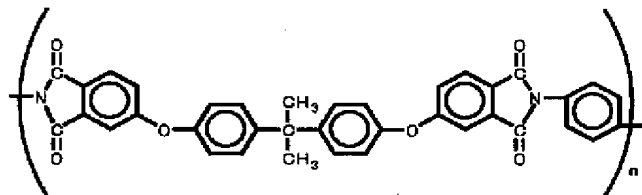
【請求項2】 結晶融解ピーク温度が260℃以上であるポリアリールケトン樹脂(A)70～30重量%と非晶性ポリエーテルイミド樹脂(B)30～70重量%とからなる樹脂組成物100重量部に対して無機充填材を5～50重量部の範囲で混合したフィルムの少なくとも片面に接着層を介することなく導体箔を熱融着・結晶化処理し、この導体箔に導電性回路を形成してなるプリント配線基板において、該フィルムを示差走査熱量測定により加熱速度10℃/分で昇温した時に吸熱ピークが少なくとも2つ現れ、これらの吸熱ピークのうち、ポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピークよりも低温側に現れる吸熱ピーク温度が260℃未満であることを特徴とするプリント配線基板。

【請求項3】 ポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由*
(式1)



【式2】

(式2)



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エレクトロニクス用部材等として好適に使用できる耐熱性フィルム及びこれを基材とするプリント配線基板並びにこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエーテルエーテルケトン樹脂に代表※50

* 来る吸熱ピークよりも低温側に現れる吸熱ピーク温度が200℃以上、260℃未満の範囲にあり、かつ端裂強度(JIS C2151の端裂抵抗試験に準拠)が、縦方向及び横方向ともに50N以上であることを特徴とする請求項1乃至2記載の耐熱性フィルム又はプリント配線基板。

【請求項4】 結晶化処理を下記関係式を満足する温度範囲で行うことを特徴とする請求項1乃至3記載の耐熱性フィルム又はプリント配線基板の製造方法。

$$T_c(A+B) - 20 \leq T_x \leq T_g(B) + 20$$

ここで式中、 $T_c(A+B)$ は、結晶性ポリアリールケトン樹脂(A)と非晶性ポリエーテルイミド樹脂(B)とからなる樹脂組成物を示差走査熱量測定により昇温したときに発現する結晶化温度(℃)を示し、また、 $T_g(B)$ は、非晶性ポリエーテルイミド樹脂(B)単体のガラス転移温度(℃)を示し、さらに T_x は、結晶化処理温度(℃)を示す。

【請求項5】 結晶性ポリアリールケトン樹脂(A)が下記構造式(1)の繰り返し単位を有するポリエーテルエーテルケトン樹脂が主成分であり、非晶性ポリエーテルイミド樹脂(B)が下記構造式(2)の繰り返し単位を有するポリエーテルイミド樹脂が主成分であることを特徴とする請求項1又は2記載の耐熱性フィルム又はプリント配線基板。

【式1】

※される結晶性ポリアリールケトン樹脂は、耐熱性、難燃性、耐加水分解性、耐薬品性などに優れている為、航空機部品、電気・電子部品を中心に多く採用されている。しかしながら、ポリアリールケトン樹脂は原料価格が非常に高価な上、樹脂自体のガラス転移温度が約140～170℃程度と比較的低いことから、耐熱性等の改良検討が種々行われてきた。その中でも良好な相溶性を示す系として、非晶性ポリエーテルイミド樹脂とのブレンド

が注目されている。例えば、特開昭59-187054号公報や特表昭61-500023号公報には、結晶性ポリアリールケトン樹脂と非晶性ポリエーテルイミド樹脂との混合組成物が開示されており、また、特開昭59-115353号公報には、これらの組成物が回路基板材に有用であることも開示されている。さらに、本発明者等も特開2000-38464号公報、特開2000-200950号公報等で上記混合組成物を用いたプリント配線基板及びその製造方法を提案している。

【0003】しかしながら、結晶性ポリアリールケトン樹脂と非晶性ポリエーテルイミド樹脂との混合組成物（通常、寸法安定性向上のため無機充填材等を含む）からなるフィルムを用いて、フレキシブルプリント配線基板を作製すると、寸法安定性や耐熱性等は良好なもの、機械的強度、特に端裂強度は必ずしも十分なレベルではなく、耐折性、耐屈曲性が損なわれるため基板の接続信頼性が確保出来ず、用途範囲が限定されてしまうという問題があり、その改良が望まれていた。また、上記の特許公報には、この原因や改良方法に関して何ら技術的開示がなく示唆する記載もなかった。

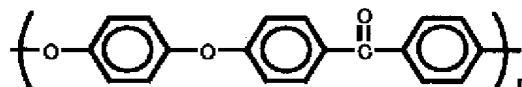
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、エレクトロニクス用部材等として好適な、特に端裂強度が向上された耐熱性フィルム及びこれを基材とするプリント配線基板並びにこれらの製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、結晶性ポリアリールケトン樹脂と非晶性ポリエーテルイミド樹脂との樹脂組成物を主成分とし、特定の熱特性を付与することで、上記課題を解決することのできる耐熱性フィルム及びこれを基材とするプリント配線基板並びにこれらの製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の要旨とするところは、結晶融解ピーク温度が260℃以上であるポリアリールケトン樹脂（A）70～30重量％と非晶性ポリエーテルイミド樹脂（B）30～70重量％とからなる樹脂組成物100重量部に対して無機充填材を5～50重量部の範囲で混合し、結晶化処理したフィルムであつ

（式1）



【0009】

※ ※【式2】

*て、該フィルムを示差走査熱量測定により加熱速度10℃/分で昇温した時に吸熱ピークが少なくとも2つ現れ、これらの吸熱ピークのうち、ポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピークよりも低温側に現れる吸熱ピーク温度が260℃未満であることを特徴とする耐熱性フィルムに存する。

【0006】また、本発明の別の要旨は、結晶融解ピーク温度が260℃以上であるポリアリールケトン樹脂（A）70～30重量％と非晶性ポリエーテルイミド樹脂（B）30～70重量％とからなる樹脂組成物100重量部に対して無機充填材を5～50重量部の範囲で混合したフィルムの少なくとも片面に接着層を介することなく導体箔を熱融着・結晶化処理し、この導体箔に導電性回路を形成してなるプリント配線基板において、該フィルムを示差走査熱量測定により加熱速度10℃/分で昇温した時に吸熱ピークが少なくとも2つ現れ、これらの吸熱ピークのうち、ポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピークよりも低温側に現れる吸熱ピーク温度が260℃未満であることを特徴とするプリント配線基板に存する。

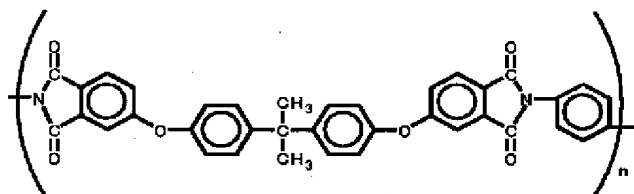
【0007】さらに、本発明の別の要旨は、上記の結晶化処理を下記関係式を満足する温度範囲で行うことを特徴とする上記の耐熱性フィルム又はプリント配線基板の製造方法に存する。

$$T_c(A+B) - 20 \leq T_x \leq T_g(B) + 20$$

ここで式中、 $T_c(A+B)$ は、結晶性ポリアリールケトン樹脂（A）と非晶性ポリエーテルイミド樹脂（B）からなる樹脂組成物を示差走査熱量測定により昇温したときに発現する結晶化温度（℃）を示し、また、 $T_g(B)$ は、非晶性ポリエーテルイミド樹脂（B）単体のガラス転移温度（℃）を示し、さらに T_x は、結晶化処理温度（℃）を示す。また、上記結晶性ポリアリールケトン樹脂としては、下記構造式（1）の繰り返し単位を有するポリエーテルエーテルケトン樹脂、非晶性ポリエーテルイミド樹脂としては、下記構造式（2）の繰り返し単位を有するポリエーテルイミド樹脂を主成分として特に好適に用いることができる。

【0008】

【式1】



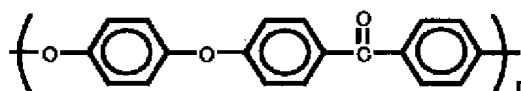
【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。
本発明のフィルムは、結晶性ポリアリールケトン樹脂
(A) 70～30重量%と非晶性ポリエーテルイミド樹脂
(B) 30～70重量%とからなる樹脂組成物100
重量部に対して無機充填材を5～40重量部の範囲で混
合したフィルムである。本発明にいうフィルムには肉厚
が比較的厚い500 μ m程度以上のシートも含んでい
る。ここで、本発明を構成する結晶性ポリアリールケ
トン樹脂は、その構造単位に芳香核結合、エーテル結合及
びケトン結合を含む熱可塑性樹脂であり、その代表例と
しては、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケ
*
(式1)

10*トン、ポリエーテルケトンケトン等があるが、本発明に
おいては、下記構造式(1)に示す繰返し単位を有す
るポリエーテルエーテルケトンが好適に使用される。こ
の繰返し単位を有するポリエーテルエーテルケトン
は、VICTREX社製の商品名「PEEK151G」
「PEEK381G」「PEEK450G」などとして
市販されている。なお、使用する結晶性ポリアリールケ
トン樹脂は、1種類を単独で、2種類以上を組み合わせ
て用いることが出来る。

【0011】

【式1】

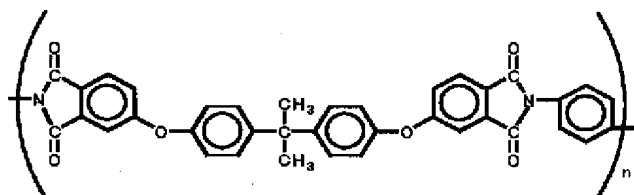


【0012】また、非晶性ポリエーテルイミド樹脂は、
その構造単位に芳香核結合、エーテル結合及びイミド結
合を含む非晶性熱可塑性樹脂であり、特に制限されるも
のでない。具体的には、下記構造式(2)、(3)に示
す繰返し単位を有するポリエーテルイミドがそれぞ
れ、ゼネラルエレクトリック社製の商品名「Ultem
CRS5001」「Ultem 1000」として市販
されており、ともに適用することができる。本発明にお
いては、下記構造式(2)に示す繰返し単位を有する
ポリエーテルイミドが、特に、好適に使用される。この理
由は明らかではないが、おそらく上記構造式(1)を有※
(式2)

※するポリエーテルエーテルケトンと下記構造式(2)を
有するポリエーテルイミド樹脂との混合組成物では、分
子間の電子的な相互作用が、上記構造式(1)を有する
ポリエーテルエーテルケトンと下記構造式(3)を有す
るポリエーテルイミド樹脂との混合組成物とは異なり、
相溶性が異なるため特有の高次構造を形成し、このこと
も機械的強度(端裂強度)の向上に寄与しているものと
思われる。

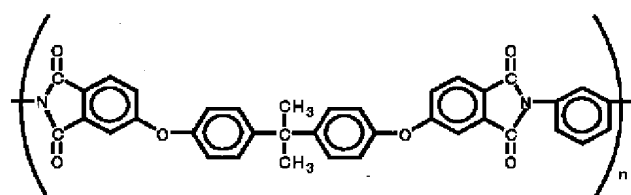
【0013】

【式2】



【0014】

★ ★【式3】

7
(式3)

8

【0015】非晶性ポリエーテルイミド樹脂の製造方法は特に限定されるものではないが、通常、上記構造式(2)を有する非晶性ポリエーテルイミド樹脂は、4,4'-[イソプロピリデンビス(p-フェニレンオキシ)ジフタル酸二無水物とp-フェニレンジアミンとの重縮合物として、また上記構造式(3)を有する非晶性ポリエーテルイミド樹脂は、4,4'-[イソプロピリデンビス(p-フェニレンオキシ)ジフタル酸二無水物とm-フェニレンジアミンとの重縮合物として公知の方法によって合成される。また、上述した非晶性ポリエーテルイミド樹脂には、本発明の主旨を超えない範囲で共重合可能な他の単量体単位を導入してもかまわない。なお、使用する非晶性ポリエーテルイミド樹脂は、1種類を単独で、2種類以上を組み合わせて用いることが出来る。

【0016】上記樹脂組成物において、結晶性ポリアリールケトン樹脂が70重量%を越えたり、非晶性ポリエーテルイミド樹脂が30重量%未満では、組成物全体としての結晶性が高く、結晶化処理を行うと球晶などの結晶構造が高度に成長、発達するため機械的強度(端裂強度)が低下しやすく、また、結晶化に伴う体積収縮(寸法変化)が大きくなり回路基板としての信頼性が低下する為好ましくない。また、結晶性ポリアリールケトン樹脂が30重量%未満であったり、非晶性ポリエーテルイミド樹脂が70重量%を越えると組成物全体としての結晶性自体が低く、また結晶化速度も遅くなり過ぎ、結晶融解ピーク温度が260℃以上であってもほとんど耐熱性が低下するため好ましくない。このことから本発明においては、上記ポリアリールケトン樹脂65～35重量%と非晶性ポリエーテルイミド樹脂35～65重量%とからなる樹脂組成物が好適に用いられる。

【0017】また、上述した樹脂組成物100重量部に対して混合する無機充填材が50重量部を超えると、フィルムの可とう性、引き裂き強度などの機械的強度が低下するため好ましくない。一方、5重量部未満では、線膨張係数を低下して寸法安定性を向上させる効果が少ないため好ましくない。このことから好適な無機充填材の混合量は、上述した樹脂組成物100重量部に対して10～30重量部である。用いる無機充填材としては、特に制限はなく、公知のいかなるものも使用することができる。例えば、タルク、マイカ、クレー、ガラス、アルミナ、シリカ、窒化アルミニウム、窒化珪素などが挙げられ、これらは1種類を単独で、2種類以上を組み合わせ用いることができる。また、用いる無機充填材には、チタネートなどのカップリング剤処理、脂肪酸、樹脂酸、

* 各種界面活性剤処理などの表面処理を行ってもよい。特に、平均粒径が1～20μm程度、平均アスペクト比(粒径/厚み)が20～30程度以上の無機充填材が、低添加量(10～25重量部程度)で、機械的強度を低下させることなく寸法安定性を向上させる効果が高く好ましい。

【0018】次に、本発明のフィルムは、上述した混合組成物からなるフィルムを結晶化処理したフィルムであって、該フィルムを示差走査熱量測定により加熱速度10℃/分で昇温した時に吸熱ピークが少なくとも2つ現れ、これらの吸熱ピークのうち、ポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピークよりも低温側に現れる吸熱ピーク温度が260℃未満であることを特徴とする耐熱性フィルムである。ここで、本発明において結晶化処理とは、結晶化処理後のフィルムを用いて示差走査熱量測定を行った際に得られる特性値が、下記の関係式を満たすことをいう。

$$[(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m] \geq 0.90$$

上記の式において、 ΔH_m は、示差走査熱量測定により昇温した時に測定される結晶融解熱量(J/g)のことであり、 ΔH_c は、昇温中の結晶化により発生する結晶化熱量(J/g)のことである。なお、結晶融解熱量 ΔH_m (J/g)と結晶化熱量 ΔH_c (J/g)は、次のようにして求めた値である。すなわち、パーキンエルマー社製DSC-7を用いて、試料10mgをJIS-K7122に準じて、加熱速度10℃/分で室温から400℃まで昇温したときのサーモグラムから求めた。

【0019】上記の関係式 $[(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m]$ の値は、原料ポリマーの種類・分子量・組成物の比率等にも依存するが、フィルムの成形・加工条件、特に結晶化処理条件に大きく依存する。すなわち、フィルムを製膜する際に、原料ポリマーを溶融させた後、速やかに冷却すれば該数値は小さくなる。また、結晶化処理条件において、ある処理温度で処理時間を長くすれば、該数値を大きくすることができる。該数値の最大値は1.0であり、数値が大きいほど結晶化が進行していることを意味している。ここで該数値が、0.90未満では、十分に結晶化が進行しておらず、寸法安定性が低下したり、ほとんど耐熱性が不十分となり易く好ましくない。

【0020】また、示差走査熱量測定によりポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピーク温度は、結晶性ポリアリールケトン樹脂の種類により異なるが、例えば、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)では、330～340℃程度、ポリエーテルケトン(PEK)

では、370～380℃程度に現れる。本発明においては、示差走査熱量測定により加熱速度10℃/分で昇温した時に得られるポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピークよりも低温側に現れる吸熱ピーク温度が260℃未満であることが最も重要である。

【0021】ここで、ポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピークよりも低温側に現れる吸熱ピーク温度が260℃以上であると、端裂強度が低下するため好ましくない。この理由は明らかではないが、該ピーク温度が上昇するほどポリアリールケトン樹脂(A)の結晶成分に由来する球晶などの結晶構造が高度に成長、発達し、これらの界面が欠陥となり機械的強度(端裂強度)が低下するものと思われる。このことからポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピークよりも低温側に現れる吸熱ピーク温度の好適な範囲は200℃以上、260℃未満である。上記ポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピークよりも低温側に現れる吸熱ピーク温度が200℃未満であると、結晶化が不十分となり好ましくない。本発明において、ポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピークよりも低温側に現れる吸熱ピーク温度は、主に結晶化処理条件に依存する。すなわち、結晶化処理温度が高く、処理時間が長いほど該ピーク温度は高温側にシフトし、逆に結晶化処理温度が低く、処理時間が短いほど該ピーク温度は低温側にシフトする。

【0022】本発明においては、上述した結晶化処理を次の関係式を満足する温度範囲で行うことが好ましい。
$$T_c(A+B) - 20 \leq T_x \leq T_g(B) + 20$$
ここで式中、 $T_c(A+B)$ は、結晶性ポリアリールケトン樹脂(A)と非晶性ポリエーテルイミド樹脂(B)からなる樹脂組成物を示差走査熱量測定により昇温したときに発現する結晶化温度(℃)を示し、また、 $T_g(B)$ は、非晶性ポリエーテルイミド樹脂(B)単体のガラス転移温度(℃)を示し、さらに T_x は、結晶化処理温度(℃)を示す。上記の関係式において、結晶化処理温度(T_x)が $T_c(A+B) - 20$ 未満、すなわち、結晶性ポリアリールケトン樹脂(A)と非晶性ポリエーテルイミド樹脂(B)からなる樹脂組成物を示差走査熱量測定により昇温したときに発現する結晶化温度(℃) - 20℃未満の結晶化処理温度(T_x)では、結晶化の進行速度が遅く、また、結晶化が不十分となり易いため好ましくなく、一方、 $T_g(B) + 20$ ℃を超えると、すなわち、非晶性ポリエーテルイミド樹脂(B)単体のガラス転移温度+20℃を超えると、結晶化は充分進行しはんだ耐熱性も発現するものの、後述する実施例でも説明するように、端裂強度が低下し易く好ましくない。

【0023】この理由は明確ではないが、おそらく結晶化処理温度(T_x)が非晶性ポリエーテルイミド樹脂(B)単体のガラス転移温度+20℃を超えると、非晶

性ポリエーテルイミド樹脂(B)成分の分子運動性が激しくなり、このことからポリアリールケトン樹脂(A)の結晶成分に由来する球晶などの結晶構造が高度に成長、発達し、これらの界面が欠陥となり機械的強度(端裂強度)が低下するものと思われる。このことから好適な熱処理温度範囲は、 $T_c(A+B) - 15$ ℃以上、 $T_g(B) + 15$ ℃以下である。

【0024】本発明フィルムを構成する樹脂組成物には、その性質を損なわない程度に、他の樹脂や無機充填材以外の各種添加剤、例えば、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、核剤、着色剤、滑剤、難燃剤等を適宜配合しても良い。また無機充填材を含めた各種添加剤の混合方法は、公知の方法を用いることができる。例えば、(a)各種添加剤をポリアリールケトン樹脂及び/又は非晶性ポリエーテルイミド樹脂などの適当なベース樹脂に高濃度(代表的な含有量としては10～60重量%程度)に混合したマスターバッチを別途作製しておき、これを使用する樹脂に濃度を調整して混合し、ニーダーや押出機等を用いて機械的にブレンドする方法、(b)使用する樹脂に直接各種添加剤をニーダーや押出機等を用いて機械的にブレンドする方法などが挙げられる。上記混合方法の中では、(a)のマスターバッチを作製し、混合する方法が分散性や作業性の点から好ましい。さらに、フィルムの表面にはハンドリング性の改良等のために、エンボス加工やコロナ処理等を適宜施してもかまわない。

【0025】本発明フィルムの製膜方法としては、公知の方法、例えばTダイを用いる押出キャスト法やカレンダー法等を採用することができ、特に限定されるものではないが、フィルムの製膜性や安定生産性等の面から、Tダイを用いる押出キャスト法が好ましい。Tダイを用いる押出キャスト法での成形温度は、組成物の流動特性や製膜性等によって適宜調整されるが、概ね融点以上、430℃以下である。また、該フィルムの厚みは、特に制限されるものではないが、通常10～500μm程度である。

【0026】次に、本発明のプリント配線基板は、上述したフィルムの少なくとも片面に接着層を介することなく導体箔を熱融着・結晶化処理し、この導体箔に導電性回路を形成してなる基板である。上述したように結晶化処理においてその温度条件は非常に重要であるが、その方式は、特に限定されるものではない。例えば、熱処理方式としては、押出キャスト時に結晶化させる方法(キャスト結晶化法)や製膜ライン内で、熱処理ロールや熱風炉等により結晶化させる方法(インライン結晶化法)及び製膜ライン外で、熱風炉や熱プレス等により結晶化させる方法(アウトライン結晶化法)などを挙げることができる。本発明においては、生産の安定性及び物性の均一性から、アウトライン結晶化法が好適に用いられる。また、熱処理時間については、数秒～数十時間、好

適には数分から3時間程度の範囲が適用できる。

【0027】プリント配線板の製造過程において、上述したフィルムと導体箔を接着層を介することなく熱融着させる方法としては、加熱、加圧できる方法であれば公知の方法を採用することができ、特に限定されるものではない。例えば、熱プレス法や熱ラミネートロール法、又はこれらを組み合わせた方法を好適に採用することができる。また、導体箔に導電性回路を形成させる方法についても、公知のいかなる方法も採用することができ、特に限定されるものではない。例えば、サブトラクティブ法（エッチング）、アディティブ法（メッキ）、ダイスタンプ法（金型）、導体印刷法（導電ペースト）などの公知の方法が適用できる。さらに多層基板とした場合の層間接続の方法としては、例えば、スルーホールに銅メッキする方法やスルーホール、インナーパイアホール中へ導電性ペーストや半田ボールを充填する方法、微細な導電粒子を含有した絶縁層による異方導電性材料を応用する方法などが挙げられる。

【0028】本発明に使用される導体箔としては、例えば銅、金、銀、アルミニウム、ニッケル、錫等の、厚さ5〜70 μ m程度の金属箔が挙げられる。金属箔としては、通常銅箔が使用され、さらに表面を黒色酸化処理等の化成処理を施したものが好適に使用される。導体箔は、接着効果を高めるために、フィルムとの接触面（重ねる面）側を予め化学的又は機械的に粗化したものを用いることが好ましい。表面粗化処理された導体箔の具体例としては、電解銅箔を製造する際に電気化学的に処理された粗化銅箔などが挙げられる。

【0029】

【実施例】以下に実施例でさらに詳しく説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、本明細書中表示されるフィルムについての種々の測定値及び評価は次のようにして行った。ここで、フィルムの押出機からの流れ方向を縦方向、その直交方向を横方向と呼ぶ。

【0030】（1）ガラス転移温度（T_g）、結晶化温度（T_c）、結晶融解ピーク温度（T_m）

パーキンエルマー（株）製DSC-7を用いて、試料10mgをJIS K7121に準じて、加熱速度を10℃/分で昇温した時のサーモグラムから求めた。なお、表1の樹脂組成物の結晶化温度は、急冷フィルム試料を用いて測定した。

【0031】（2） $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$

パーキンエルマー（株）製DSC-7を用いて、試料10mgをJIS K7122に準じて、加熱速度を10℃/分で昇温した時のサーモグラムから、結晶融解熱量 ΔH_m （J/g）と結晶化熱量 ΔH_c （J/g）を求め、算出した。

【0032】（3）接着強度

JIS C6481の常態の引き剥がし強さに準拠して

測定した。

【0033】（4）はんだ耐熱性

JIS C6481の常態のはんだ耐熱性に準拠し、260℃のはんだ浴に試験片を銅箔側とはんだ浴とが接触するように10秒間浮かべ、室温まで冷却した後、膨れやはがれ等の有無を目視によって調べ、良否を判定した。

【0034】（5）端裂強度

JIS C2151の端裂抵抗試験に準拠して、厚さ75 μ mのフィルムから幅15mm、長さ300mmの試験片を切り出し、試験金具Bを用いて、引張速度500mm/分の条件で縦方向及び横方向を測定した。

【0035】（実施例1）表1に示すようにポリエーテルエーテルケトン樹脂〔ビクトレックス社製、PEEK 381G、T_g:143℃、T_m:334℃〕（以下、単にPEEKと略記することがある）50重量部と、ポリエーテルイミド樹脂〔ゼネラルエレクトリック社製、Uitem-CRS5001、T_g:226℃〕（以下、単にPEI-1と略記することがある）50重量部及び市販のマイカ（平均粒径:10 μ m、アスペクト比:30）20重量部とからなる混合組成物を、Tダイを備えた押出機を用いて設定温度380℃で、厚さ75 μ mのフィルムに押出し、同時に銅箔（厚さ:18 μ m、表面粗面化）をラミネートすることにより銅箔積層板を得た。さらに得られた銅箔積層板の巻物（100m巻き）を220℃の恒温槽で180分間結晶化処理することにより目的とする結晶化処理済銅箔積層板を得た。得られた結晶化処理済銅箔積層板を用いて、評価した熱特性や機械的強度などの評価結果を表1に示す。

【0036】（実施例2）実施例1において結晶化処理条件を240℃×120分間に変更した以外は、実施例1と同様に目的とする結晶化処理済銅箔積層板を得た。得られた結晶化処理済銅箔積層板を用いて、評価した熱特性や機械的強度などの評価結果を表1に示す。

【0037】（実施例3）実施例1において使用したPEI-1をポリエーテルイミド樹脂〔ゼネラルエレクトリック社製、Uitem-1000、T_g:216℃〕（以下、単にPEI-2と略記することがある）に変更した以外は、実施例1と同様に目的とする結晶化処理済銅箔積層板を得た。得られた結晶化処理済銅箔積層板を用いて、評価した熱特性や機械的強度などの評価結果を表1に示す。

【0038】（比較例1）実施例1において結晶化処理条件を260℃×120分間に変更した以外は、実施例1と同様に目的とする結晶化処理済銅箔積層板を得た。得られた結晶化処理済銅箔積層板を用いて、評価した熱特性や機械的強度などの評価結果を表1に示す。

【0039】（比較例2）実施例3において結晶化処理条件を240℃×120分間に変更した以外は、実施例1と同様に目的とする結晶化処理済銅箔積層板を得た。

得られた結晶化処理済銅箔積層板を用いて、評価した熱特性や機械的強度などの評価結果を表1に示す。
(表1)

*【0040】
*【表1】

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
PEEK (重量部)	50	50	50	50	50
PEI-1 (重量部)	50	50		50	
PEI-2 (重量部)			50		50
マイカ (重量部)	20	20	20	20	20
樹脂組成物の結晶化温度 (°C)	206.1	206.1	229.2	206.1	229.2
非晶性ポリエーテルイミド樹脂のT _g (°C)	226	226	216	226	216
結晶化処理温度 (°C)	220	240	220	260	240
結晶化処理時間 (分)	180	120	180	120	120
($\Delta H_m - \Delta H_c$) / ΔH_m (—)	>0.99	>0.99	>0.99	>0.99	>0.99
低温側の吸熱ピーク温度 (°C)	225.8	251.3	225.6	268.9	269.4
ポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピーク温度 (°C)	331.6	331.2	333.2	331.9	332.1
接着強度 (N/mm)	1.5	1.6	1.6	1.6	1.7
はんだ耐熱性	良好	良好	良好	良好	良好
端裂強度 (N)	縦	145.7	150.9	144.1	149.9
	横	123.6	67.2	50.4	39.8
総合評価	○	○	○	×	×

【0041】表1より、本発明で規定する成分を有し、かつポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピークよりも低温側に現れる吸熱ピーク温度が260℃未満にある実施例1乃至3の結晶化処理済銅箔積層板は、いずれもはんだ耐熱性と機械的強度（フィルムの端裂強度が縦、横方向共に50N以上）の両方の特性に優れていることが分かる。これに対して、ポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピークよりも低温側に現れる吸熱ピーク温度が260℃以上の基板は、はんだ耐熱性は良好なものの横方向の端裂強度が劣ることが分かる。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、エレクトロニクス用部※

※材等として好適な、特に端裂強度が向上された耐熱性フィルム及びこれを基材とするプリント配線基板並びにこれらの製造方法が提供できる。

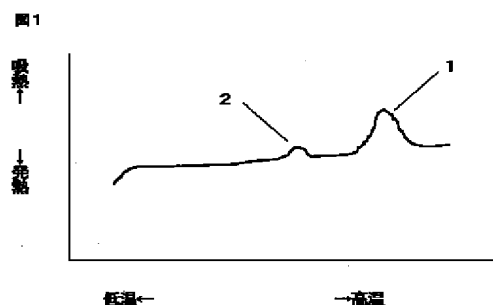
【図面の簡単な説明】

【図1】示差走査熱量測定により昇温した時に得られるポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピーク及び低温側に現れる吸熱ピークを示す概念図である。

【符号の説明】

- 1 ポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピーク
- 2 ポリアリールケトン樹脂の結晶融解に由来する吸熱ピークよりも低温側に現れる吸熱ピーク

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード ¹ (参考)
C O S K 3/00		C O S K 3/00	
C O S L 73/00		C O S L 73/00	
79/08		79/08	Z
H O S K 1/03	6 1 0	H O S K 1/03	6 1 0 H
3/00		3/00	R

F ターム (参考) 4F071 AA51 AA60 AA83 AA84 AB30
 AE17 AF11 AF45 AG28 AH13
 BA01 BB06 BC01 BC02
 4F100 AA00A AA00H AB01B AB01C
 AB17 AB33B AB33C AK49A
 AK54A AL05A BA02 BA03
 BA06 BA10B BA10C BA13
 CA23A EC03 EH23 EJ42
 GB43 JA04A JA11A JG01B
 JG01C JJ03 JJ03A JJ10A
 JK01 JK03A JK06 YY00A
 4J002 CH09W CM04X DE146 DF016
 DJ016 DJ036 DJ046 DJ056
 DL006 FD016 GQ00

DERWENT-ACC-NO: 2004-074580

DERWENT-WEEK: 200408

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Heat resistant film useful as electronic members,
printed circuit board comprises polyarylketone,
amorphous polyether imide and filler

INVENTOR: TANIGUCHI K

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI PLASTICS IND LTD[MISD]

PRIORITY-DATA: 2000JP-304455 (October 4, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 2002105221 A	April 10, 2002	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002105221A	N/A	2000JP-304455	October 4, 2000

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C08J5/18 20060101
CIPS	B32B15/08 20060101
CIPS	B32B27/00 20060101
CIPS	B32B27/34 20060101
CIPS	C08K3/00 20060101

CIPS	C08L73/00 20060101
CIPS	C08L79/08 20060101
CIPS	H05K1/03 20060101
CIPS	H05K3/00 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2002105221 A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Heat resistant film comprises polyarylketone, amorphous polyether imide and filler.

DESCRIPTION - Heat resistant film comprising 100 weight parts resin composition containing (wt.%):

(A) polyarylketone with crystal melting peak at higher temperature than 260degreesC (70-30); and

(B) amorphous polyether imide (30-70).

and 5 - 50 weight parts filler per 100 weight parts of the resin composition.

The resin composition is crystallizing treated and at least two of endothermic peaks appeared when the temperature was raised at the rate of 10degreesC/min on DSC measurement, and an endothermic peak appeared at lower temperature than the peak of endothermic peak caused by crystal melting of polyaryl ketone has endothermic peak temperature of up to 260degreesC.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

(1) printed circuit substrate made by heat melting and crystallizing the film by adhering through adhesive layer to electrically conducting layer to form electric conducting circuit; and

(2) method for manufacturing the printed circuit board comprising carrying crystallizing treatment out at temperature range satisfying condition below:

$T_c (A+B) - 20$ at most T_x at most $T_g (B) + 20$

where $T_c(A+B)$ means crystallizing temperature on raising temperature of resin composition of (A) and (B), T_g shows glass transition temperature of (B) and T_x shows crystallizing treating temperature.

USE - The film is suitably useful as electronic member and printed circuit boards.

ADVANTAGE - None given.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows endothermic peaks caused by crystal melting of polyarylketone resin and endothermic peak appeared at lower temperature than the above. (Drawing includes non-English language text).

Endothermic peaks caused by crystal melting of polyarylketone resin (1)

Endothermic peak appeared at lower temperature than the above vertical axis; endo- or exo-thermic, horizontal axis temperature (2)

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Resin composition contained 50 weight parts (pbw) polyetheretherketone with crystal melting peak at higher than 260 degreesC and 50 (pbw) wt.% (B) amorphous polyether imide and 20 (pbw) mica was extruded through T-die to form film and laminated with copper foil at the same time and treated at 220 degreesC for 180 min to prepare the objective laminate.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS: HEAT RESISTANCE FILM USEFUL
ELECTRONIC MEMBER PRINT CIRCUIT BOARD
COMPRISE AMORPHOUS POLYETHER IMIDE
FILL

DERWENT-CLASS: A26 A85 L03 P73 V04

CPI-CODES: A05-H01B; A05-J10; A05-J11; A07-A03; A08-R01; A11-B02; A11-C01C; A12-E07; A12-E07A; L03-H04E1;

EPI-CODES: V04-R07L; V04-R07P;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1] 2004 ; D01
D18*R; S9999 S1285*R; S9999
S1387; P1149*R F23 D01; P1025
P1014 P0964 P1149 H0260 F23
F34 D01; H0293;

Polymer Index [1.2] 2004 ; B9999
B5607 B5572; B9999 B4795 B4773
B4740; B9999 B4773*R B4740;
B9999 B4819 B4773 B4740; N9999
N5845;

Polymer Index [1.3] 2004 ; ND01;
ND04; ND07; K9449; K9745*R;
Q9999 Q7330*R; Q9999 Q7454
Q7330; N9999 N6177*R; N9999
N6202 N6177; N9999 N5970*R;
N9999 N7192 N7023; K9552
K9483; K9676*R; B9999 B4682
B4568; N9999 N5721*R; K9574
K9483; B9999 B5618 B5572;
B9999 B5583 B5572;

Polymer Index [1.4] 2004 ; G3010
D00 F80 Al 3A Si 4A O* 6A; A999
A237;

Polymer Index [2.1] 2004 ; S9999
S1285*R; S9999 S1387; P1003
P0964 P1081 H0260 F34 F72 D01;

Polymer Index [2.2] 2004 ; B9999
B4784 B4773 B4740;

Polymer Index [2.3] 2004 ; ND01;

ND04; ND07; K9449; K9745*R;
Q9999 Q7330*R; Q9999 Q7454
Q7330; N9999 N6177*R; N9999
N6202 N6177; N9999 N5970*R;
N9999 N7192 N7023; K9552
K9483; K9676*R; B9999 B4682
B4568; N9999 N5721*R; K9574
K9483; B9999 B5618 B5572;
B9999 B5583 B5572;

Polymer Index [2.4] 2004 ; G3010
D00 F80 Al 3A Si 4A O* 6A; A999
A237;

Polymer Index [3.1] 2004 ; P0000;

Polymer Index [3.2] 2004 ; ND01;
ND07; Q9999 Q6644*R; Q9999
Q7330*R; Q9999 Q7454 Q7330;
Q9999 Q7818*R; K9574 K9483;
K9552 K9483; K9676*R; N9999
N5721*R;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2004-030707

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2004-060162